

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-225677

(P2000-225677A)

(43)公開日 平成12年8月15日(2000.8.15)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	マーク(参考)
B 41 C	1/10	B 41 C	2 H 0 2 5
B 41 N	1/14	B 41 N	2 H 0 8 4
	3/08 1 0 1	3/08 1 0 1	2 H 0 9 6
G 03 F	7/00 5 0 3	G 03 F 7/00 5 0 3	2 H 1 1 4
	7/09	7/09	

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平11-29905	(71)出願人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22)出願日 平成11年2月8日(1999.2.8)	(72)発明者 左々 信正 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 平版印刷版の製造方法及び印刷方法

(57)【要約】

【課題】 感度、耐刷力及び印刷の汚れ性能に優れる新規な平版印刷版の製造方法及び該平版印刷版を使用した印刷機上で現像できる印刷方法を提供する。

【解決手段】 ①支持体上にジアゾ化合物(又はジアソスルホネート化合物)を含有する画像記録層を有する平版印刷版材料の該画像記録層に還元剤(又はカップリング剤)を供給することにより平版印刷版を製造する方法。②上記平版印刷版材料に光又は熱を画像状に与え、該画像記録層の表面にジアゾ化合物の還元剤(又はカップリング剤)を供給し、印刷機の印刷シリンダー上に設置し、湿し水及び/又はインキを供給し、インキを該画像記録層から受容要素に移す。③ジアゾ化合物を含有する画像記録層の表面にジアゾ化合物の還元剤を画像様にインクジェット方式により供給し、光又は熱を画像記録層に与え、印刷機の印刷シリンダー上に設置し、湿し水及び/又はインキを供給し、インキを受容要素に移す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上にジアゾ化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版材料の該画像記録層に還元剤を供給することにより平版印刷版を製造する方法。

【請求項2】 支持体上にジアゾ化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版材料を用いて下記(1)～(3)のいずれかの手順で印刷物を製造する方法。

(1) ①上記画像記録層に光及び熱の少なくとも一方のエネルギーを画像状に与え、②該画像記録層の表面にジアゾ化合物の還元剤を供給し、③印刷機の印刷シリンダー上に設置し、④湿し水及び／又はインキを該画像記録層に供給し、⑤インキを該画像記録層から受容要素に移す。

(2) ①上記画像記録層に光及び熱の少なくとも一方のエネルギーを画像状に与え、②印刷機の印刷シリンダー上に設置し、③該画像記録層の表面にジアゾ化合物の還元剤を供給し、④湿し水及び／又はインキを該画像記録層に供給し、⑤インキを該画像記録層から受容要素に移す。

(3) ①上記平版印刷版材料を印刷機の印刷シリンダー上に設置し、②その画像記録層に光及び熱の少なくとも一方のエネルギーを画像状に与え、③該画像記録層の表面にジアゾ化合物の還元剤を供給し、④湿し水及び／又はインキを該画像記録層に供給し、⑤インキを該画像記録層から受容要素に移す。

【請求項3】 支持体上にジアゾ化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版材料を用いて下記(1)～(2)のいずれかの手順で印刷物を製造する方法。

(1) ①上記画像記録層の表面にジアゾ化合物の還元剤を画像様にインクジェット方式により供給し、②光及び熱の少なくとも一方のエネルギーを画像記録層に与え、③該画像記録層を有する平版印刷版を印刷機の印刷シリンダー上に設置し、④湿し水及び／又はインキを該画像記録層に供給し、⑤インキを該画像記録層から受容要素に移す。

(2) ①上記平版印刷版材料を印刷機の印刷シリンダー上に設置し、②その画像記録層の表面にジアゾ化合物の還元剤を画像様にインクジェット方式により供給し、③光及び熱の少なくとも一方のエネルギーを該画像記録層に与え、④湿し水及び／又はインキを該画像記録層に供給し、⑤インキを該画像記録層から受容要素に移す。

【請求項4】 支持体上にジアゾスルホネート化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版材料の該画像記録層にカップリング剤を含有するアルカリ水を供給することにより平版印刷版を製造する方法。

【請求項5】 支持体上にジアゾスルホネート化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版材料を用いて下記(1)又は(2)のいずれかの手順で印刷物を製造する方法。

(1) ①上記平版印刷版材料の画像記録層に光及び熱の

少なくとも一方のエネルギーを画像状に与え、②印刷機の印刷シリンダー上に設置し、③カップリング剤を含有するアルカリ湿し水及び／又はインキを該画像記録層に供給し、④インキを該画像記録層から受容要素に移す。

(2) 上記平版印刷版材料を印刷機の印刷シリンダー上に設置し、②光及び熱の少なくとも一方のエネルギーを画像状に与え、③カップリング剤を含有するアルカリ湿し水及び／又はインキを該画像記録層に供給し、④インキを該画像記録層から受容要素に移す。

## 10 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平版印刷版の製造方法に関し、詳しくは、印刷機上で現像される平版印刷版材料の製造方法及び該平版印刷版材料を使用した印刷物の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】特開平9-179311号公報には、加水分解テトラアルキルオルトシリケートにより架橋された親水性結合剤を含むインキ忌避層、及びジアゾニウム塩又はジアゾ樹脂を含む感光層を有する画像形成要素を画像様に露光し、印刷シリンダーに取り付け水性湿し液及び／又はインキを供給することにより現像する段階を含む平版印刷版の作製方法が開示されている。

【0003】また、特開平9-211852号公報には、プラスチック支持体に橋かけ結合された親水性結合剤を含んでなるインキ反撓層及びジアゾニウム塩又はジアゾ樹脂を含む感光層を有する像形成要素を画像様に露光し、印刷シリンダーに取り付け水性湿し液及び／又はインキを供給することにより現像する段階を含む平版印刷版の作製方法が開示されている。

【0004】しかしながら、これらの技術は、感度、耐刷力及び印刷汚れにおいてかならずしも十分とはいえない。

【0005】特開平9-136395号公報には、平版ベースの親水性表面上のアリールジザオスルホネート単位を含む感光性ポリマーを含む感光層を有する画像形成要素を画像様に露光し、印刷シリンダーに取り付け水性湿し液及び／又はインキを供給することにより現像する段階を含む平版印刷版の作製方法が開示されている。

【0006】しかし、この技術にも、感度、耐刷力及び印刷汚れに改善の余地がある。

## 【0007】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の技術の課題を改善することを目的とするもので、本発明の目的は、感度、耐刷力及び印刷の汚れ性能に優れる新規な平版印刷版の製造方法及び該平版印刷版を使用した印刷方法を提供することである。また、本発明の目的は、印刷機上で現像できるという意味において環境適性及び作業性に優れる平版印刷版の製造方法及び該平版印刷版を使用した印刷方法を提供することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的を達成する本発明の構成は下記1～5である。

【0009】1. 支持体上にジアゾ化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版材料の該画像記録層に還元剤を供給することにより平版印刷版を製造する方法。

【0010】2. 支持体上にジアゾ化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版材料を用いて下記(1)～(3)のいずれかの手順で印刷物を製造する方法。

【0011】(1) ①上記画像記録層に光及び熱の少なくとも一方のエネルギーを画像状に与え、②該画像記録層の表面にジアゾ化合物の還元剤を供給し、③印刷機の印刷シリンダー上に設置し、④湿し水及び／又はインキを該画像記録層に供給し、⑤インキを該画像記録層から受容要素に移す。

【0012】(2) ①上記画像記録層に光及び熱の少なくとも一方のエネルギーを画像状に与え、②印刷機の印刷シリンダー上に設置し、③該画像記録層の表面にジアゾ化合物の還元剤を供給し、④湿し水及び／又はインキを該画像記録層に供給し、⑤インキを該画像記録層から受容要素に移す。

【0013】(3) ①上記平版印刷版材料を印刷機の印刷シリンダー上に設置し、②その画像記録層に光及び熱の少なくとも一方のエネルギーを画像状に与え、③該画像記録層の表面にジアゾ化合物の還元剤を供給し、④湿し水及び／又はインキを該画像記録層に供給し、⑤インキを該画像記録層から受容要素に移す。

【0014】3. 支持体上にジアゾ化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版材料を用いて下記(1)～(2)のいずれかの手順で印刷物を製造する方法。

【0015】(1) ①上記画像記録層の表面にジアゾ化合物の還元剤を画像様にインクジェット方式により供給し、②光及び熱の少なくとも一方のエネルギーを画像記録層に与え、③該画像記録層を有する平版印刷版を印刷機の印刷シリンダー上に設置し、④湿し水及び／又はインキを該画像記録層に供給し、⑤インキを該画像記録層から受容要素に移す。

【0016】(2) ①上記平版印刷版材料を印刷機の印刷シリンダー上に設置し、②その画像記録層の表面にジアゾ化合物の還元剤を画像様にインクジェット方式により供給し、③光及び熱の少なくとも一方のエネルギーを該画像記録層に与え、④湿し水及び／又はインキを該画像記録層に供給し、⑤インキを該画像記録層から受容要素に移す。

【0017】4. 支持体上にジアゾスルホネート化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版材料の該画像記録層にカップリング剤を含有するアルカリ水を供給することにより平版印刷版を製造する方法。

【0018】5. 支持体上にジアゾスルホネート化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版材料を用いて

下記(1)又は(2)のいずれかの手順で印刷物を製造する方法。

【0019】(1) ①上記平版印刷版材料の画像記録層に光及び熱の少なくとも一方のエネルギーを画像状に与え、②印刷機の印刷シリンダー上に設置し、③カップリング剤を含有するアルカリ湿し水及び／又はインキを該画像記録層に供給し、④インキを該画像記録層から受容要素に移す。

【0020】(2) ①上記平版印刷版材料を印刷機の印刷シリンダー上に設置し、②光及び熱の少なくとも一方のエネルギーを画像状に与え、③カップリング剤を含有するアルカリ湿し水及び／又はインキを該画像記録層に供給し、④インキを該画像記録層から受容要素に移す。

【0021】請求項1～3に係る発明によれば、画像記録層は、露光により親水性から親油性に変化し、非露光部は還元剤により光や熱に安定で親水性のジアゾスルホネート化合物に変化し、感度、耐刷力及び印刷汚れ性能が向上する。

【0022】請求項4又は5に係る発明によれば、ジアゾスルホネート化合物と、露光及びカップリング剤含有アルカリ性湿し水により親水性から親油性に変化する。これにより、従来に比し、感度、耐刷力及び印刷汚れ性能が向上する。

【0023】以下、本発明について詳述する。

【0024】請求項1～5に係る発明の平版印刷版材料の支持体は陽極酸化アルミニウムであってよい。特に好適な支持体は電気化学的に粒状化され、そして陽極酸化されたアルミニウム支持体である。本発明において、陽極酸化アルミニウム支持体を処理してその表面の親水性質を改良してもよい。例えば、アルミニウム支持体の表面を珪酸ナトリウム溶液で例えば95℃の如き高められた温度において処理することにより該支持体を珪酸塩処理してもよい。或いは、酸化アルミニウム表面をさらに無機弗化物を含有していてもよい磷酸塩溶液で処理することを含む磷酸塩処理を適用してもよい。さらに、酸化アルミニウム表面をクエン酸またはクエン酸塩溶液ですりでもよい。この処理は室温で行ってもよくまたは約30～50℃のわずかに高められた温度において行うともできる。さらに興味ある処理は炭酸水素塩溶液を用いる酸化アルミニウム表面のすすぎを含む、1つもしくはそれ以上のこれらの後処理を単独または組み合わせて行うこともできる。

【0025】本発明に関する他の態様によると、支持体は橋かけ結合された親水性層が付与された柔軟な支持体、例えば紙またはプラスチックフィルムを含む。特に適する橋かけ結合された親水性層は例えばホルムアルデヒド、グリオキサル、ポリイソシアートまたは加水分解されたオルト珪酸テトラーアルキルの如き橋かけ結合剤で橋かけ結合された親水性結合剤から得られる。後者が特に好みしい。

【0026】親水性結合剤として、親水性(共)重合体、例えば、ビニルアルコール、アクリルアミド、メチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチルのホモ重合体および共重合体または無水マレイン酸/ビニルメチルエーテル共重合体を使用できる。好適には使用される(共)重合体または(共)重合体混合物の親水性は少なくとも60重量%の、好適には80重量%の程度まで加水分解されたポリ酢酸ビニルの親水性と同じであるかまたはそれより高い。

【0027】橋かけ結合剤、特にオルト珪酸テトラアルキルの量は1重量部の親水性結合剤当たり少なくとも0.2重量部、好適には0.5~5重量部の間、より好適には1.0重量部~3重量部の間である。

【0028】支持体中の橋かけ結合された親水性層は好適には、層の機械的強度および多孔性を高める物質も含有する。この目的のためには、コロイド状シリカを使用できる。使用されるコロイド状シリカは例えば40nmまでの、例えば20nmの平均粒子寸法を有するコロイド状シリカの市販の入手可能な水一分散液の形態であつてよい。さらに、コロイド状シリカより大きい寸法の不活性粒子、例えばJ. Colloid and Interface Sci., Vol. 26, 1968, pages 62-69に記載されたStoeberにより製造されたシリカまたは二酸化チタンもしくは他の重金属酸化物の粒子である少なくとも100nmの平均直径を有する粒子を加えることでもできる。これらの粒子を加えることにより、橋かけ結合された親水性層の表面に顕微鏡的な凹凸からなる均一なざらざらしたきめが与えられ、それらが背景部分における水のための貯蔵場所として作用する。

【0029】この態様に従う支持体中の橋かけ結合された親水性層の厚さは0.2~25μmの範囲で変動できそして好適には1~10μmである。

【0030】使用に適する橋かけ結合された親水性層の特別な例はEP-A 601240、英國特許第1,419,512号、フランス特許第2,300,354号、米国特許第3,971,660号、米国特許第4,284,705号およびEP-A 514490に開示されている。

【0031】この態様に関する支持体の柔軟な支持体として、プラスチックフィルム、例えば基質にされるポリエチレンテレフタートフィルム、酢酸セルロースフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルムなどを使用することが特に好ましい。プラスチックフィルム支持体は不透明であってもまたは透明であってよい。

【0032】接着性改良層が付与されたポリエステルフィルム支持体を使用することが特に好ましい。使用に特

に適する接着性改良層はEP-A 619524、EP-A 620502およびEP-A 619525に開示されている親水性結合剤およびコロイド状シリカである。好適には、接着性改良層中のシリカの量は1m<sup>2</sup>当たり200mgないし1m<sup>2</sup>当たり750mgの間である。さらに、シリカ対親水性結合剤の比は好適には1より大きくそしてコロイド状シリカの表面積は好適には1グラム当たり少なくとも300m<sup>2</sup>、より好適には1グラム当たり500m<sup>2</sup>の表面積である。

- 10 【0033】請求項1~3に係る発明において画像記録層が含有するジアゾ化合物として、低分子ジアゾニウム塩及びジアゾ樹脂が挙げられる。低分子量ジアゾニウム塩の例は：ベンジジンテラゾニウムクロリド、3,3'-ジメチルベンジジンテラゾニウムクロリド、3,3'-ジメトキシベンジジンテラゾニウムクロリド、4,4'-ジアミノジフェニルアミンテラゾニウムクロリド、3,3'-ジエチルベンジジンテラゾニウムサルフェート、4-アミノジフェニルアミンジアゾニウムサルフェート、4-アミノジフェニルアミンジアゾニウムクロリド、4-ビペリジノアニリンジアゾニウムサルフェート、4-ジエチルアミノアニリンジアゾニウムサルフェート、ならびにジアゾジフェニルアミン及びホルムアルデヒドのオリゴマー縮合生成物を含む。

- 20 【0034】本発明で有用なジアゾ樹脂の例は感光性物質としての芳香族ジアゾニウム塩の縮合生成物を含む。そのような縮合生成物は既知であり、例えばドイツ特許第1214086号に記載されている。それらは一般に強酸媒体中における多核芳香族ジアゾニウム化合物、好ましくは置換もしくは非置換ジフェニルアミン-4-ジアゾニウム塩の、活性カルボニル化合物、好ましくはホルムアルデヒドとの縮合により製造される。

- 【0035】また、ジアゾ化合物として、KOSAR著、Light-Sensitive Systems (John Wiley & Sons, Inc., 1965) を参照できる。

- 【0036】請求項1~3に係る発明における画像記録層としては、親水性バインダー及びジアゾ化合物が基本成分である。

- 【0037】親水性バインダーとしては、親水性(コ)ポリマー、例えばビニルアルコール、アクリルアミド、メチロールアクリルアミドメチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマーを用いることができる。用いられる(コ)ポリマー又は(コ)ポリマー混合物の親水度は、少なくとも60重量%、好ましくは80重量%の程度まで加水分解されたポリ酢酸ビニルの親水度と同じか、又はそれより高いのが好ましい。親水性支持体の親水性層が兼ねることもできる。

- 【0038】画像記録層には上記成分の他に赤外吸収剤

等を含有させることができる。赤外吸収剤はジアゾ化合物と別の層（隣接層）に含有させてもよい。その他画像記録層には、上記のような素材の他、必要に応じて更に染料、顔料等の色材、増感剤、可塑剤、界面活性剤などを添加することができる。

【0039】前記各成分を下記の溶媒に溶解させ、更にこれを支持体の表面に塗布・乾燥させることにより画像記録層を設けて平版印刷版材料が作製される。

【0040】画像記録層の各成分を溶解する際に使用し得る溶媒としては、水、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサン、トリクロロエチレン、メチルエチルケトン等が挙げられる。これら溶媒は、単独で或いは2種以上混合して使用することができる。

【0041】塗布方法としては、従来公知の方法、例えば回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアーナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等が可能である。塗布量は用途により異なるが、画像記録層の固形分としては0.15~1.0g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。

【0042】支持体上にジアゾ化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版材料を用い、該画像記録層にジアゾ化合物の還元剤を供給して平版印刷版を製造する方法に用いる還元剤としては、従来公知のものが用いられるが、亜硫酸塩が好ましく用いられ、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム等のアルカリ金属塩や亜硫酸マグネシウム等のアルカリ土類金属塩が水溶液で供給される。一般に、該水溶液の亜硫酸塩濃度は5~20重量%、供給量は0.01~1ピコ1/滴の範囲が適当である。

【0043】請求項2に係る発明においては、下記(1)~(3)のいずれかの手順で印刷物を製造する。

【0044】(1)①上記画像記録層に光及び熱の少なくとも一方のエネルギーを画像状に与え、②該画像記録層の表面にジアゾ化合物の還元剤を供給し、③印刷機の印刷シリンダー上に設置し、④湿し水及び/又はインキを該画像記録層に供給し、⑤インキを該画像記録層から受容要素に移す。

【0045】(2)①上記画像記録層に光及び熱の少なくとも一方のエネルギーを画像状に与え、②印刷機の印刷シリンダー上に設置し、③該画像記録層の表面にジアゾ化合物の還元剤を供給し、④湿し水及び/又はインキを該画像記録層に供給し、⑤インキを該画像記録層から受容要素に移す。

【0046】(3)①上記平版印刷版材料を印刷機の印刷シリンダー上に設置し、②その画像記録層に光及び熱の少なくとも一方のエネルギーを画像状に与え、③該画像記録層の表面にジアゾ化合物の還元剤を供給し、④湿

し水及び/又はインキを該画像記録層に供給し、⑤インキを該画像記録層から受容要素に移す。

【0047】上記において、ジアゾ化合物の還元剤の供給方法としては、還元剤の水溶液をロール、スプレー、インクジェット等で供給することができる。該ロール、スプレーは印刷機に内蔵することが好ましい。

【0048】請求項3に係る発明においては、下記(1)~(2)のいずれかの手順で印刷物を製造する。

【0049】(1)①上記画像記録層の表面にジアゾ化合物の還元剤を画像様にインクジェット方式により供給し、②光及び熱の少なくとも一方のエネルギーを画像記録層に与え、③該画像記録層を有する平版印刷版を印刷機の印刷シリンダー上に設置し、④湿し水及び/又はインキを該画像記録層に供給し、⑤インキを該画像記録層から受容要素に移す。

【0050】(2)①上記平版印刷版材料を印刷機の印刷シリンダー上に設置し、②その画像記録層の表面にジアゾ化合物の還元剤を画像様にインクジェット方式により供給し、③光及び熱の少なくとも一方のエネルギーを該画像記録層に与え、④湿し水及び/又はインキを該画像記録層に供給し、⑤インキを該画像記録層から受容要素に移す。

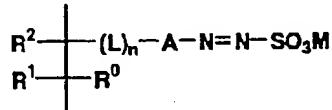
【0051】インクジェット方式としては、公知の方法、例えば、電子写真学会誌第34巻第3号、p. 213(1995)、インクジェットプリンタ技術と材料(甘利武司監修、シーエムシー、1998)等の文献に記載した方法が用いられる。

【0052】請求項4又は5に係る発明において画像記録層に用いるジアゾスルホネート化合物として、J. K. OSAR著、Light-Sensitive Systems(John Wiley & Sons, Inc., 1965)に記載された化合物を使用することできる。また、該ジアゾスルホネート化合物として、アリールジアゾスルホネート単位を含む感光性ポリマーを好ましく使用できる。該感光性ポリマーは次の一般式(1)で表されるアリールジアゾスルホネート単位を有するポリマーであるのが好ましい。

【0053】

【化1】

40 一般式(1)



【0054】一般式(1)において、R<sup>0</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は各々水素原子、アルキル基、ニトリル基又はハロゲン原子例えばC1を示し、Lは2価の連結基を表し、nは0又は1を示し、Aはアリール基を示し、Mはカチオンを表す。

9

【0055】Lは: $-(X)-CONR^3-$ 、 $-(X)-COO-$ 、 $-X-$ 及び $-(X)-CO-$ 〔式中、tは0又は1を示し、R<sup>3</sup>は水素、アルキル基又はアリール基を示し、Xはアルキレン基、アリーレン基、アルキレンオキシ基、アリーレンオキシ基、アルキレンチオ基、アリーレンチオ基、アルキレンアミノ基、アリーレンアミノ基、酸素、硫黄又はアミノ基を示す〕から成る群より選ばれる2価の連結基を示すのが好ましい。

【0056】Aは非置換アリール基、例えば非置換フェニル基、あるいは1つ又はそれ以上のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基又はアミノ基により置換されたアリール基、例えばフェニルを示すのが好ましい。

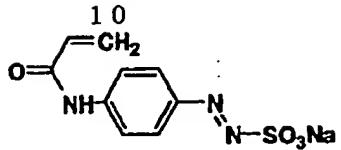
【0057】M1はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>などのカチオン、あるいは金属イオン、例えばAl、Cu、Zn、アルカリ土類金属又はアルカリ金属のカチオンを示すのが好ましい。

【0058】アリールジアゾスルホネート単位を有するポリマーは、対応するモノマーのラジカル重合により得るのが好ましい。適したモノマーはEP-A 3393 93及びEP-A 507008に開示されている。特 20 定の例は次のとおりである:

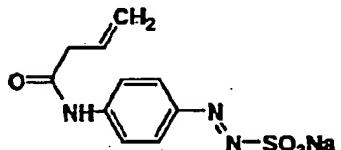
【0059】

【化2】

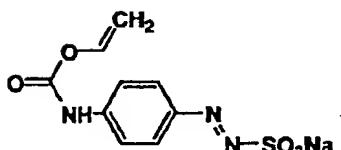
M1



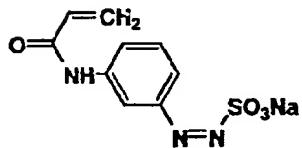
M2



M3



M4

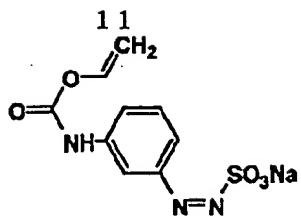


30

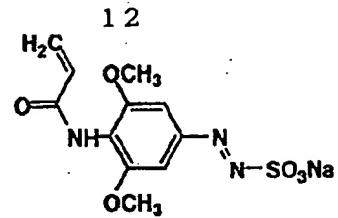
【0060】

【化3】

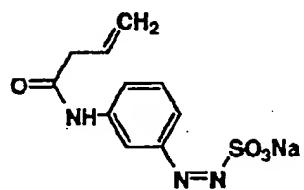
M5



M10

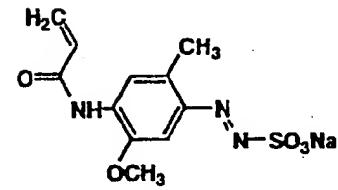


M6

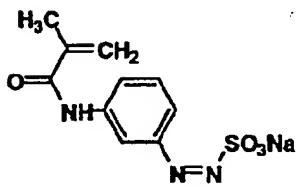


10

M11

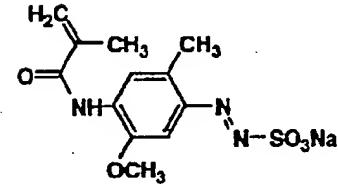


M7

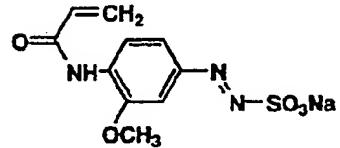


20

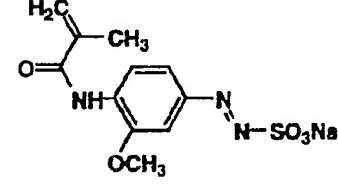
M12



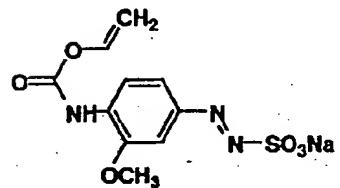
M8



M13

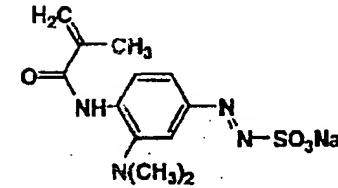


M9



30

M14

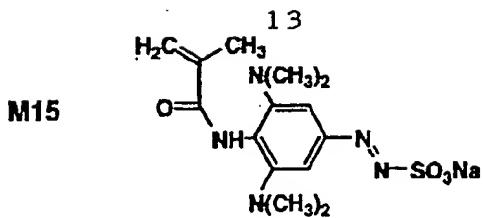


【0061】

【化4】

【0062】

【化5】



\*【0064】本発明に関連する他の実施態様に従うと、アリールジアゾスルホネート含有ポリマーは、例えば酸基もしくは酸ハライド基を有するポリマーをアミノもしくはヒドロキシ置換アリールジアゾスルホネートと反応させることにより製造することができる。この方法に関するさらなる詳細はE P-A 507008に見いだすことができる。

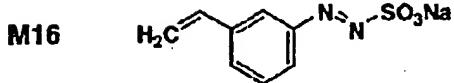
【0065】請求項4又は5に係る発明における画像記録層及びその塗設方法は、感光性成分がジアゾスルホネートに変わっただけで他は請求項1～3に係る発明と同じでよい。即ち、親水性ハイブリッド及びジアゾ化合物が基本成分であり、感光性成分以外については、請求項1～3に係る発明と同様でよい。

【0066】請求項4又は5に係る発明にアルカリ水又はアルカリ湿し水に含有させるカップリング剤は、o-キノンジアジド化合物とアルカリ性下でカップリング反応を起こすことができる化合物である。このようなカップリング剤として、特開昭64-72152号公報、岩岡武彦著「有機系 非銀塗感光材料」学会出版センター(1992)第14頁~第18頁、岸本論著「アゾカップリング反応」科学と工業58(9)第343頁~第358頁(1984)、60(8)第307頁~第314頁(1986)に記載されたカップリング剤を使用することができる。

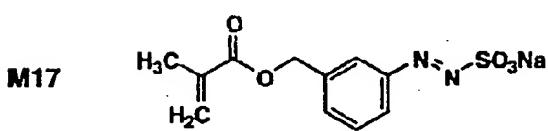
【0067】請求項4又は5に係る発明に使用されるカップリング剤として使用することができる特開昭64-72152号公報に記載のカップリング剤について次に説明する。該カップリング剤は、環上に親電子性置換を促進する少なくとも1個の置換分を有するメチレン活性化合物及び／又は芳香族及びヘテロ芳香族化合物である。ヒドロキシル基が環上の親電子性置換を促進する置換分として有利である。しかしカップリング剤中で有利にはメチレン活性化合物を使用する。該カップリング剤は、有利には中程度から高度のカップリング速度を有する。

【0068】好適なカップリング剤の一覧は、M. B. ダイナブルク (Dinaburg)、フォトセンシティブ・ジアゾ・コンパウンズ (Photosensitive Diazo Compounds)、ザ・フォーカル・プレス (The Focal Press)、ondon及びニューヨーク、96頁以降 (1967年)に記載されている。

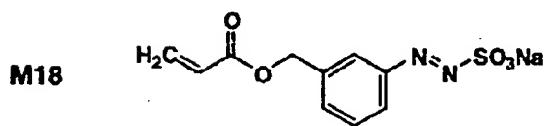
【0069】好適なメチレン活性化合物は、式(2)：



10



2

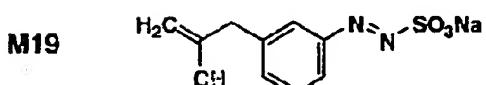


20 (1992) 第14頁~第18頁、岸本論著「アゾカップリング反応」科学と工業58(9)第343頁~第358頁(1984)、60(8)第307頁~第314頁(1986)に記載されたカップリング剤を使用することができる。

【0067】請求項4又は5に係る発明に使用されるカップリング剤として使用することができる特開昭64-72152号公報に記載のカップリング剤について次に説明する。該カップリング剤は、環上に親電子性置換を促進する少なくとも1個の置換分を有するメチレン活性化合物及び／又は芳香族及びヘテロ芳香族化合物である。ヒドロキシル基が環上の親電子性置換を促進する置換分として有利である。しかしカップリング剤中で有利にはメチレン活性化合物を使用する。該カップリング剤は、有利には中程度から高度のカップリング速度を有する。

【0068】好適なカップリング剤の一覧は、M. B. ダイナブルク (Dinaburg)、フォトセンシティブ・ジアゾ・コンパウンズ (Photosensitive Diazo Compounds)、ザ・フォーカル・プレス (The Focal Press)、ondon及びニューヨーク、96頁以降 (1967年)に記載されている。

【0069】好適なメチレン活性化合物は、式(2)：



88

【0063】例えば上記に開示されているようなアリルジアゾスルホネートモノマーは単独重合させることができ、あるいは他のアリールジアゾスルホネートモノマーと、及び／又はビニルモノマー、例えば(メタ)アクリル酸もしくはそれらのエステル類、(メタ)アクリルアミド、アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ステレン、アルファ-メチルスチレンなどと共重合させることができる。しかしコポリマーの場合、ポリマーの水溶性を損なわないように注意しなければならない。本発明に関連するポリマーにおけるアリルジアゾスルホネート基の量は10モル%～60モル%であるのが好ましい。

$$(R_1)_n - Q - CH_2 - CO - R_2$$

(2)

〔式中、nは0又は1である。nが1のとき、Qはカルボニル基であり、nが0のときQはシアノ基であり、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は同一又は異なるもので、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシリルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基等である。〕

※ミノ基、ヘテロアリール基又はヘテロアリールイミノ基である]の化合物である。 $(C_1 \sim C_3)$  アルキル基、 $(C_1 \sim C_4)$  アルコキシ基及び $(C_1 \sim C_4)$  アルキルアミノ基及び $(C_6 \sim C_{12})$  アリールアミノ基が有利である。

【0070】特に、nが1及びQがカルボニル基であり、R<sub>1</sub>がメチル基であり、R<sub>2</sub>が有利には(C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>)アルキルアミノ基又は(C<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>)アリールアミ基、特にC<sub>6</sub>～アリールアミノ基〔これはアリール基が(C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>)アルキル基又は(C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>)アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子又はアミノカルボニル基、特にN-ヒドロキシアルキルアミノカルボニル基又はアミノスルホニル基により置換されていてもよい〕であるのが有利である。

【0071】しかしR<sub>2</sub>は式：(R<sub>1</sub>)n-Q-CH<sub>2</sub>-CO-〔式中nが1及びQがカルボニル基の場合には、R<sub>1</sub>は有利にはメチル基である〕の2個の基の間の結合鎖であってもよく、R<sub>2</sub>は特に(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキル基又は(C<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>)シクロアルキル基を含有する脂肪族、脂環式又は芳香族ジアミンを表し、その際環員として窒素原子2個及び環の炭素原子として付加的に炭素原子4個を有する環が有利である。芳香族ジアミンの場合にはアミノ基に関してメタ位が有利である。

【0072】特にR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が相互に結合し、5又は6個特に6個の環員から成り、場合によりアルキル基、特に(C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>)アルキル基により置換されている脂環式基を形成するか又は場合によりヘテロ原子、例えば窒素、硫黄及び酸素又はカルボニル基も含有してよく、特にアミノカルボニルアミノ基を形成する場合が有利である。

【0073】nが0及びQがシアノである場合は、あまり有利ではなく、この場合にはR<sub>2</sub>は有利にはアリール基、ヘテロアリール基又はヘテロアリールイミノ基、アルコキシカルボニルアミド基又はアルキルアミノ基である。特に炭素原子6～10個を有するアリール基及び5、6、9又は10員環の、单環から複環のヘテロアリール基、例えばベンゾフラン基又はベンゾチオフラン基、特にチオインドキシリル基又はナフチル基〔これらは場合によりアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子により置換されている〕及びヘテロアリールイミノ基、特にイミノヒドロキノリニル基又はイミノヒドロベンゾチアゾリル基〔場合によりアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子により置換されている〕も有利である。

【0074】メチレン活性化合物としては、アセト酢酸の芳香族及び脂環式アミド、例えばアニリド、特にm-ヒドロキシアニリド及びo-クロロアニリド、ベンジルアニリド、p-アミノスルホニルアニリド、p-アミノカルボニルアニリド、更にシクロヘキシリルアミドが挙げられるが、ジアミノ化合物のアミド、例えば1,2-ジアミノエタンのアミド、例えばビペラジンのような脂環式ジアミノ化合物を包含するものと高分子のアルキル化合物のジアミノ化合物のアミドも挙げられる。これらには又ジアミノフェニル化合物、特にm-ジアミノベンゼンも包含される。特に有利なメチレン活性化合物は、

アセチルアセトアニリド、m-ヒドロキシアセトアニリド、4-アセチルアセトアミノ-N-ヒドロキシエチルベンズアミド及びm-ビスアセチルアミノベンゼンである。

【0075】アセト酢酸の誘導体の他に、閉環して5員又は6員環を形成する環状エステル及びアミドも含めて、マロン酸の誘導体、例えばそのエステル及びアミドも使用する。これらの中でパラビツール酸が特に有利である。

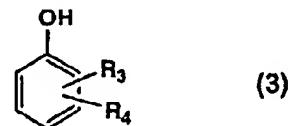
10 【0076】1,3-ジカルボニル化合物の代表は、炭酸原子合計1～8個を有する開鎖化合物であるが、環状化合物、特に環炭素合計6個を有するようなものも挙げられる。これに関してジメドンが有利である。

【0077】式(2)に包含されるその他の化合物群としては、シアノ酢酸の誘導体が挙げられ、特にシアノアセトアミド、例えばシアノアセトアニリド、シアノアセトウレタン、シアノアセト尿素が挙げられるが、複素環のアミド、例えば2-(ω-シアノアセチルイミノ)-1-メチルジヒドロキノリン、1-(ω-シアノアセチルイミノ)-2-メチル-6-エトキシヒドロベンゾチアゾールも挙げられる。シアノ酢酸の誘導体にはそのエステル及びチオエステル、例えば2-シアノアセトベンゾフラン、2-シアノアセト-3-ヒドロキシチオナフテンが包含されるが、シアノメチルフェニルケトンも包含される。

【0078】環上に親電子性置換を促進する少なくとも1個の置換分を有する芳香族化合物には、式(3)：

【0079】

【化6】



【0080】〔式中、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は同一又は異なるもので、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、場合によりアリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、ヒドロキシリル基、ω-ヒドロキシアルコキシ基、アリール基、アシル基、アミノ基、アミノアルキル基又はアミドアシル基を表す〕の化合物が包含される。

【0081】特に、(C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>)アルキル基、有利にはメチル基、(C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>)アルコキシ基、ヒドロキシリル基、ω-ヒドロキシ-(C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>)アルコキシ基、アリール基、有利にはフェニル基であり、これは直接結合していてよいが、又(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキレン基、O、N H、S、SO又はSO<sub>2</sub>を介して結合していてよく、場合によりアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子又は有利にはヒドロキシリル基により置換されていてよく、R<sub>3</sub>だけが特にアリール基を表し、一方R<sub>4</sub>は有利にはメタ位のヒドロキシリル基である。

【0082】酸基、例えばカルボキシル基又はスルホニル基及びその誘導体、例えばカルボキシルアミド基及びスルホニアミド基(場合により窒素でアルキル基、アリール基、ヒドロキシアリール基又はヒドロキシル基により置換されている)、有利にはN-ヒドロキシアルキルアミド基、アミノ、例えば-NH<sub>2</sub>、-NR<sub>5</sub>及び-NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>(式中、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は同一又は異なるもので、アルキル基、特に(C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>)アルキル基、アリール基、特にフェニル基、カルボキシル基、アミドカルボキシル基、カルボニル基、オキソカルボキシルエステル基、カルボキシアルキル基及びスルホニルアルキル基である]。

【0083】特に、R<sub>3</sub>がヒドロキシル基であり、この基が最初のヒドロキシル基に対してメタ位にあり、R<sub>4</sub>が水素原子であるか又は窒素原子でヒドロキシアルキル基により置換されており、有利にはヒドロキシル基に対してオルト又はメタ位にあるアミドカルボキシル基を表し、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>が一緒に、各場合に6員環、特にフェニル基(これは場合により有利にはその5位及び/又は8位でアルキル基、特に(C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>)アルキル基、アシル基、特にスルホニル基、スルホニアミド基、特に式-NH-CO-R<sub>7</sub>(R<sub>7</sub>はアルキル基、特に(C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>)アルキル基又はアリール基特にフェニル基であり、これは場合により有利にはメタ位でアルキル基、ハログン原子、ニトロ基又はスルホニアミド基により置換されている)によるアシルアミノ基により置換されている)から成る芳香族炭素環式系少なくとも1個を形成するのが有利である。

【0084】化合物又は化合物群としては特に次のものが挙げられる：オルト-及びメタ-クレゾールを包含するアルキルフェノール、2, 5, 6-トリメチルフェノール、2-ヒドロキシメチルフェノール、β-(2-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、2-(ω-フェニルアミノメチル)フェノール、β-(4-メチル-2-ヒドロキシフェニル)グルタル酸、2, 5-ジメチル-6-(N-ジメチルアミノメチル)フェノール、ジアルコキシフェノール、例えばビロガロールの1, 3-ジメチルエーテル。

【0085】更にN-ラウリル-p-アミノフェノール及びN-アシル-m-アミノフェノール、例えばm-ヒドロキシアセトアニリド、N-ヒドロキシフェニルチオ尿素及びその類似物が挙げられる。

【0086】若干のアルキルフェノールの錯体の誘導体は、例えば、2, 5-ジメチル-4-モルホリノメチルフェノール、2-メチル-5-イソプロビル-4-モルホリノエチルフェノール及び2, 5-ジメチル-4-ジメチルアミノメチルフェノール及びアルキル基で置換された誘導体である。

【0087】同様にオキシ安息香酸の誘導体、有利には、2, 5-ジメチル-6-オキシ安息香酸、2-イソ

アロビル-5-メチル-6-オキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-4-メチル安息香酸及びサリチル酸のβ-ヒドロキシエチルアミドを包含するアミドが好適である。

【0088】レゾルシン及びその誘導体が有利に使用される。これらにはそのアルキルエーテル、例えばエチル、メチル、β-ヒドロキシエチル-β-スルホエチル、4-スルホフェニル及びβ-ブロムエチルエーテルが包含されるが、又4-モルホリノメチルレゾルシン、N, N-ジエチルアミノエチルレゾルシン、3-ヒドロキシフェノキシ酢酸のモノエチルエーテル及びレゾルシンのモノエステル、例えばモノアセテート及びモノアミノエチルカルボネートも包含される。

【0089】レゾルシンの誘導体、例えば2, 4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、特に2, 4-ジヒドロキシベンゼン、カルボン酸及びその誘導体、特にそのアミド及びN-ヒドロキシアルキルアミドが有利である。更に3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 4, 6-トリブロム-3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸及び4-メトキシ-2-オキシ安息香酸のN-ヒドロキシアルキルアミドを使用することもできる。

【0090】特に、レゾルシン、2, 4-ジヒドロキシ-N-ヒドロキシエチルベンズアミド、3, 5-ジヒドロキシ-N-ヒドロキシエチルアミド及びレゾルシンモノヒドロキシエチルエーテルが有利である。

【0091】基R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>を介して芳香族環系を形成することによって生成される化合物は有利にはβ-ナフトールから誘導される。スルホン酸の例として有利には、1-ナフトール-3-スルホン酸、1, 8-ジヒドロキシナフタリン-4-スルホン酸、1, 8-アミノナフタール-5-スルホン酸、1, 8-ベンゾイルアミノナフトール-2-スルホン酸及び1, 8-ジヒドロキシナフタリン-6-スルホン酸、そのアミド、アニリド及びエーテルが有利である。

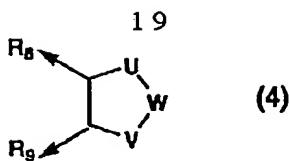
【0092】好適なアミドは例えばN-β-ヒドロキシエチルアミド、N, N-ビス-β-ヒドロキシエチルアミド、N-ο-メトキシフェニルアミド、N-2, 3'-ジヒドロキシプロピルアミド、アミノアルキルアミド又はジヒドロキシアリールアミドである。

【0093】本発明によれば、同様にアルキルアミノ-及びアシルアミノナフトールが使用されるが、その中、例えば次のものが挙げられる：1-(N-カルボエトキシメチルアミノ)-8-ナフトール-4-スルホン酸、5-(p-ニトロ)ベンズアミド-1-ナフトール及び3'-アミノベンゾイルナフチルアミン。

【0094】環上に親電子性置換を促進する少なくとも1個の置換分を有するヘテロ芳香族化合物としては、式(4)：

【0095】

【化7】



【0096】〔式中、U、V及びWは同一又は異なるものであるが、有利には異なるものであり、各場合に次の異なる基の1つを表す。場合によりアルキル基、アリール基、特にフェニル基、カルボキシル基、カルボキシルアミド基により置換されたメチレン基；場合によりアルキル基又はアリール基により置換されたカルボニル基、カルボニルイミノ基、硫黄原子、セレニウム原子、酸素原子、アミノ基、イミノ基；U及びW及び場合によってはVもアミノ基又はイミノ基を表すか又はUが有利には酸素原子、硫黄原子又はセレニウム原子を表し、Vが硫黄原子又は窒素原子を表し及びWがカルボニル基、カルボニルイミノ基又はメチレン基を表すか又はUがメチレン基を表し、Vが場合により置換されたメチレン基を表し、かつWが硫黄原子を表すか又はU及びWが特に有利にはアミノ基又はイミノ基を表し及びVがカルボニルを表し；R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は同一又は異なるもので、水素原子、アルキル基、特に(C<sub>1</sub>～C<sub>11</sub>)アルキル基、有利には(C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>)アルキル基、ヒドロキシル基又はオキソ基を表し、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は、場合によりアルキル基及び/又はヒドロキシル基により置換された、環の原子6～10個から成る炭素環式の有利には芳香族の環系、特にフェニル基を形成する〕の化合物を使用することができ、特に有利には、R<sub>8</sub>は水素原子であり、R<sub>9</sub>は(C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>)アルキル基であり、V及びWはアミノ基又はイミノ基であり、Uはカルボニル基である。

【0097】次の化合物又は化合物群が有利である：イミダゾール、チアゾール及びセレナゾールの誘導体、例えばヒドロキシナフトイミダゾール、4-ヒドロキシベンズイミダゾール及びその2-アルキル-置換された誘導体、特に2-メチル-又は2-アロビル-4-ヒドロキシベンズイミダゾール及び6-ヒドロキシ-1, 3-ベンゾキサチオール-2-オン及び6-ヒドロキシ-5-ジメチルアミノ-1, 3-ベンゾキサチオロン。

【0098】更にヒドロキシベンゾトリアゾール、例えば7-メチル-4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1, 7-ジメチル-4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、5, 7-ジヒドロキシ-N-メチルベンゾチアゾール、5, 6-ジヒドロキシベンゾトリアゾールを使用することができる。

【0099】その他の群は、チオフェン類、例えば3-ヒドロキシチオフェン-5-カルボン酸、2-ヒドロキシ-5-メチルチオフェン-4-カルボン酸及びその誘導体、有利にはメチルエステル又はジメチルアミドによって形成される。

【0100】特にピラゾロンが有利である。誘導体には

10

1及び/又は3位でアルキル、アリール又はアシルで置換された化合物、例えば1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(3'-スルホンアミド)フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-[3'-( $\gamma$ -ヒドロキシプロピル)スルホンアミド]フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン及び1-アリール-3-カルボキシピラゾロンが包含される。有利には、1位に置換分を有さず、3位にアルキル基、特に(C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>)アルキルを有するような誘導体、例えば3-メチル-5-ピラゾロンを使用する。

【0101】前記カップリング剤は、感光性組成物中に、相互の混合物として含有されてもよいが、有利には別々に含有される。

【0102】ジアゾスルホネート化合物に対するカップリング剤当量比は0.5～3、有利には0.8～2である。

【0103】請求項4に係る発明に用いるアルカリ水及び請求項5に係る発明に用いるアルカリ湿し水としては、リン酸ソーダ、ケイ酸ソーダ、炭酸ソーダ等のアルカリ性化合物の数種を組み合わせ、その他界面活性剤、グリコール類、水溶性高分子が配合されている市販の湿し水溶液を數十～数百倍に希釈したものを使用できる。pHは10～12の範囲が適當である。

【0104】請求項5に係る印刷物の製造方法は、支持体上にジアゾスルホネート化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版材料を用いて下記(1)又は(2)のいずれかの手順で印刷物を製造する。

【0105】(1) 上記平版印刷版材料の画像記録層に光及び熱の少なくとも一方のエネルギーを画像状に与え、②印刷機の印刷シリンダー上に設置し、③カップリング剤を含有するアルカリ湿し水及び/又はインキを該画像記録層に供給し、④インキを該画像記録層から受容要素に移す。

【0106】(2) 上記平版印刷版材料を印刷機の印刷シリンダー上に設置し、②光及び熱の少なくとも一方のエネルギーを画像状に与え、③カップリング剤を含有するアルカリ湿し水及び/又はインキを該画像記録層に供給し、④インキを該画像記録層から受容要素に移す。

【0107】上記カップリング剤を含有するアルカリ湿し水及び/又はインキを該画像記録層に供給するには、湿し水又はインキとして、その後の印刷工程で使用するものを用い、その湿し水又はインキにカップリング剤を溶解させて使用すればよい。カップリング剤の量は、湿し水又はインキ1lに対して0.1～10重量%程度が適當である。

【0108】

【実施例】実施例1

厚さが0.24mmのアルミニウム板を50℃において5g/lの水酸化ナトリウムを含有する水溶液に沈め、脱イオン水で灌ぐことにより脱脂した。次いで35℃の

21

温度及び $1200\text{ A}/\text{m}^2$ の電流密度において交流を用い、 $4\text{ g}/1$ の塩酸、 $4\text{ g}/1$ の硼酸及び $5\text{ g}/1$ のアルミニウムイオンを含有する水溶液中でアルミニウム板を電気化学的に研磨し、 $0.5\mu\text{m}$ の平均中心線粗さを有する表面トポロジーを形成した。脱イオン水で灌いだ後、次いで $300\text{ g}/1$ の硫酸を含有する水溶液を用い、 $60^\circ\text{C}$ において $180\text{ 秒間}$ アルミニウム板をエッチングし、 $25^\circ\text{C}$ において $30\text{ 秒間}$ 脱イオン水で灌いだ。続いてアルミニウム板を $200\text{ g}/1$ の硫酸を含有する水溶液中で、 $45^\circ\text{C}$ の温度、約 $10\text{ V}$ の電圧及び $150\text{ A}/\text{m}^2$ の電流密度において約 $300\text{ 秒間}$ 陽極酸化に供し、 $3.00\text{ g}/\text{m}^2$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ の陽極酸化層を形成し、次いで脱イオン水で灌ぎ、 $20\text{ g}/1$ の重炭酸ナト\*

## 画像記録層塗布液

赤外光吸収色素 (CY10、日本化薬社製)	0.9重量部
コロイダルシリカ (スノーテックスOL、20%水分散液、日産化学工業(株)製)	5重量部
ポリビニルアルコール (KL05、日本合成化学(株)製)	1重量部
ジアゾ樹脂 (#4、フェアーマウント社製)	0.9重量部
純水	90.0重量部

この平版印刷版材料を、クレオプロダクト社製の露光機 (トレンドセッター3244; 半導体レーザー出力 $10\text{ W}$ 、 $240$ チャンネル機) で画像露光 ( $170\sim200\text{ mJ/cm}^2$ ) を行った後、亜硫酸ナトリウムの $10\%$ 水溶液をゴムロールで版面に塗布した。この印刷版を印刷機のシリンダーに取り付け、湿し水と印刷インキを供給して印刷を行ったところ、汚れのない良好な印刷物が $2$ 万枚得られた。

※

## ※【0110】実施例2

印刷版用の親水性支持体を以下の方法で作製した。

## 【0111】親水性支持体の作製

コロナ処理を行った厚さ $175\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムに以下の親水層塗布液を乾燥後の膜厚が $2\mu\text{m}$ になるよう塗設し、 $110^\circ\text{C}$ で $10$ 分間乾燥した。

## 【0112】

## 親水層塗布液

コロイダルシリカ (スノーテックスOL; 20%水分散液; 日産化学工業社製)	25重量部
多孔質シリカ (サイロイド435; グレースジャパン社製)	4重量部
ポリビニルアルコール (KL05; 日本合成化学社製)	1重量部
純水	70重量部

この親水性上に下記組成の画像記録層塗布液をワイヤーバーを用いて乾燥膜厚が $2.0\text{ g}/\text{m}^2$ になるように塗布し、 $90^\circ\text{C}$ で $3$ 分間乾燥し画像記録層を塗設し、平版★

## ★印刷版材料を得た。

## 【0113】

## 画像記録層塗布液

SD9020 (カーボンブラック水分散液、大日本インキ化学工業製)	0.9重量部
コロイダルシリカ (スノーテックスOL; 20%水分散液; 日産化学工業社製)	5重量部
ポリビニルアルコール (KL05; 日本合成化学社製)	1重量部
ジアゾ樹脂 (#4、フェアーマウント社製)	0.9重量部
純水	90重量部

上記平版印刷版材料を用い、還元剤水溶液をスプレーで塗布した以外は実施例1と同様の実験を行った結果、汚れのない良好な印刷物を $2$ 万枚得た。

## 【0114】実施例3

☆厚さが $0.24\text{ mm}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム上に下記組成の赤外吸収剤を含む親水層塗布液をワイヤーバーを用いて、乾燥膜厚が $1.0\text{ g}/\text{m}^2$ になるように塗布し、 $90^\circ\text{C}$ で $3$ 分間乾燥し平版印刷版支持体

を得た。

## \* \* 【0115】

## 親水層塗布液

下記の変成ポリエステルの分散物	45.0重量部
カーボンブラックの分散物 (SD 9020; 大日本インキ製、固型分30%)	3.3重量部
純水	40.5重量部

## 変性ポリエステル樹脂の合成

4つ口フラスコに下記①、②、⑤、⑥を仕込み、攪拌しながら下記③、④を少量ずつ混合した後、この系に窒素ガスを吹き込み、脱酸素を行う。次に65°C~85°Cで※10 【0116】

①テレフタル酸 (45) イソフタル酸 (45)	※5時間反応を行った後、液温が室温になるまで攪拌を行 い、固型分が10%になるようにイオン交換水を添加し て変性ポリエステルの分散物を得た。
5-ナトリウムスルホイソフタル酸 (10) エチレングリコール (40)	
ネオペンチレングリコール (60) の脱水縮合により得られた	
ポリエステル樹脂の分散物 (括弧内はモル%、固型分25%)	
	520.0重量部
②界面活性剤	2.0重量部
③メタクリル酸メチル	20.0重量部
④アクリルアミド	50.0重量部
⑤過酸化ベンゾイル	2.0重量部
⑥イオン交換水	406.0重量部

このように作製した親水性支持体上に下記組成よりなる

★ 燥し画像記録層を塗設し、平版印刷版材料を得た。

画像記録層塗布液をワイヤーバーを用いて、乾燥膜厚が

## 【0117】

2.0 g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、90°Cで3分間乾 ★

画像記録層塗布液	
ポリビニルアルコール (KL05; 日本合成化学社製)	1重量部
ジアゾ樹脂 (ジアゾジフェニルアミンのホルマリン縮合樹脂PF <sub>6</sub> 塩)	0.9重量部
エチレングリコールモノメチルエーテル	90.0重量部

以下実施例1と同様の実験を行い、汚れのない良好な印刷物を2万枚得た。

☆ 良好的な印刷物を5万枚得た。また、インクジェット装置30を装備した印刷機に平版印刷版材料を取り付けてジアゾ化合物の還元剤の供給を行い、同様の結果を得た。

## 【0118】実施例4

実施例1と同様にして平版印刷版材料を作成した。還元剤水溶液をインクジェット用インクカートリッジに入れ、インクジェット法により画像情報にもとづいて、版面に還元剤水溶液の画像を記録した。次いで、3kW超高压水銀灯を用いて、200mJ/cm<sup>2</sup>の全面露光を行った。以下実施例1と同様の実験を行い、汚れのない☆

## 【0119】実施例5

実施例1で作製した親水性支持体上に下記の画像記録層塗布液を乾燥膜厚が2.0 g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、90°Cで3分間乾燥し画像記録層を塗設し、平版印刷版材料を得た。

## 【0120】

画像記録層塗布液	
赤外光吸収色素 (CY10; 日本化薬社製)	0.9重量部
コロイダルシリカ (スノーテックスOL、20%分散液、日産化学工業(株)製)	5重量部
ポリビニルアルコール (KL05、日本合成化学(株)製)	1重量部
ジアゾスルホネート (例示化合物のM1)	0.9重量部
純水	90.0重量部

この平版印刷版材料に実施例1と同様に画像露光を行い、下記処方の湿し水供給装置を装備した印刷機に取り付け、湿し水とインキを供給して印刷を行ったところ、◆

◆刷り出しから10枚目で汚れの無い良好な印刷物が2万枚得られた。

## 【0121】

湿し水	
リン酸ナトリウム	0.2g
炭酸ナトリウム	0.1g

25  
 エチレングリコール  
 2-ヒドロキシ-3-ナフトイックアシドアニリド  
 水

26  
 0.1g  
 2g  
 100g

## 実施例6

実施例3の平版印刷版材料作製において、画像記録層塗布液中のジアゾ樹脂（ジアゾジフェニルアミンノホルマリン縮合物PF<sub>6</sub>塩）に代えて、ジアゾスルホネート化合物（例示化合物のM12）を用いた以外は実施例1と同様にして平版印刷版材料を得た。この平版印刷版材料を用いて実施例5と同様の実験を行ったところ、刷り出 10 しから10枚目で汚れのない良好な印刷物が2万枚得ら\*

\*れた。

## 【0122】

【発明の効果】本発明によれば、感度、耐刷力及び印刷の汚れ性能に優れる新規な平版印刷版の製造方法及び該平版印刷版を使用した印刷方法が提供される。また、本発明によれば、印刷機上で現像できるという意味において環境適性及び作業性に優れる平版印刷版の製造方法及び該平版印刷版を使用した印刷方法が提供される。

## フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA12 AB03 AC01  
 AC08 AD01 AD03 BA01 FA01  
 FA03 FA05 FA12 FA17  
 2H084 AA30 AE05 BB02 BB04 BB13  
 CC05  
 2H096 AA00 AA07 AA08 BA03 BA20  
 CA05 DA02 DA10 EA02 EA04  
 FA05 GA08 GA10 JA02 JA03  
 2H114 AA04 AA14 AA22 AA23 BA02  
 DA15 DA25 DA34 DA56 DA73  
 DA78 EA01 EA03 EA04 GA09  
 GA34